



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63035655 A**(43) Date of publication of application: **16.02.88**

(51) Int. Cl. **C08L 83/05**
C08K 3/00
C08K 5/00
C08L 83/07

(21) Application number: **61179432**(22) Date of filing: **30.07.86**(71) Applicant: **TOSHIBA SILICONE CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA NOBUO**
MOGI TSUNEO
KURITA ATSUSHI
MORI IKURO
SAMU FUJ
NISHIWAKI NOBUYUKI
KUWABARA YASUSHI

(54) SILICONE GEL COMPOSITION**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain an polyorganosiloxane compsn. which has excellent adhesion to substrates and can be cured at a high temp. to form a stable gel-like material, by blending a specified polyorganosiloxane with a specified polyorganohydrogensiloxane and a specified catalyst.

CONSTITUTION: The following three components AWC are blended. (A): a polyorganosiloxane having a viscosity of 50W100,000cp at 25°C and an average of

0.1W0.8 vinyl groups attached to a silicon atom per molecule, wherein the remaining org. groups attached to a silicon atom are (substd.) monovalent hydrocarbon groups having no aliph. unsaturated group; (B): an organohydrogensiloxane having an average of more than two hydrogen atoms attached to a silicon atom in an amount of 0.7W2.0 hydrogen atoms attached to a silicone atom per vinyl group attached to a silicon atom in the component A; and (C): a catalyst selected from among those based on platinum, palladium and rhodium.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-35655

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月16日

C 08 L 83/05
C 08 K 3/00
5/00
C 08 L 83/07

LRP
CAF
CAF

6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 シリコンゲル組成物

⑯ 特 願 昭61-179432

⑰ 出 願 昭61(1986)7月30日

⑱ 発 明 者	中 村 信 夫	群馬県太田市西新町133番地	東芝シリコン株式会社内
⑲ 発 明 者	茂 木 恒 雄	群馬県太田市西新町133番地	東芝シリコン株式会社内
⑳ 発 明 者	栗 田 温	群馬県太田市西新町133番地	東芝シリコン株式会社内
㉑ 発 明 者	森 郁 朗	群馬県太田市西新町133番地	東芝シリコン株式会社内
㉒ 発 明 者	サ ム ・ フ イ	群馬県太田市西新町133番地	東芝シリコン株式会社内
㉓ 発 明 者	西 脇 信 行	群馬県太田市西新町133番地	東芝シリコン株式会社内
㉔ 発 明 者	桑 原 靖	群馬県太田市西新町133番地	東芝シリコン株式会社内
㉕ 出 願 人	東芝シリコン株式会 社	東京都港区六本木6丁目2番31号	
㉖ 代 理 人	弁理士 古 谷 馨		

明 細 書

1. 発明の名称

シリコンゲル組成物

2. 特許請求の範囲

- 1 (A) ケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に平均0.1 ~ 0.8 個存在し、ケイ素原子に結合せる残余の有機基が脂肪族不飽和を含め置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、25℃における粘度が50 ~ 100,000 cPであるポリオルガノシロキサン
- (B) ケイ素原子に結合せる水素原子が1分子中に平均2を越える数存在するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、ケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して0.7 ~ 2.0 個となる量及び
- (C) 触媒量の白金系、パラジウム系およびロジウム系より選ばれた触媒から成ることを特徴とするシリコンゲル組成物。

- 2 (A) のケイ素原子に結合せるビニル基が分子末端に存在する、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 3 (A) が實質的に直鎖状ポリオルガノシロキサンである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 4 (A) のケイ素原子に結合せるビニル基以外の有機基が、メチル基及びフェニル基からなる群より選ばれた1価の炭化水素基であり、該フェニル基の量は全有機基中の50モル%以下である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 5 (A) のケイ素原子に結合せるビニル基以外の有機基がメチル基である、特許請求の範囲第4項記載の組成物。
- 6 (A) の25℃における粘度が300 ~ 5,000cPである、特許請求の範囲第1項記載の組成物。
- 7 (B) のケイ素原子に結合せる有機基がメチル基である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8 (B) の量が、(B) のケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A) のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して0.8 ~ 1.5 となる量である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9 (C) の触媒が白金系触媒である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

10 (C) の配合量が触媒金属元素として(A) と(B) の合計量の0.01~100 ppm である、特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれか1項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、常温又は僅かの加熱により、プラスチック、ゴム、ガラスや金属などの基材に対して優れた粘着性を有し、かつ高温での物性変化のない安定なゲル状物を形成しうるポリオルガノシロキサン組成物に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

従来、ヒドロシリル基とケイ素に結合したビニル基との付加反応によって硬化してゲル状の

せる少なくとも2個のビニル基と1個の水酸基を1分子中に含有するポリシロキサンを用いることが提案されている。

しかし、このようなゲル状に硬化しうる組成物ないしそれより得られたゲル状物には、共通して次のような欠点がある。

① 粘着性が小さいため基材に密着せず、電子機器部品などのポッティングに用いた場合、部品とゲル状物との間に間隙を生じ、そこから湿気が侵入して腐食や絶縁不良の原因となる。

② ゲル状物中に残存するビニル基が高温で酸化されるので、酸性性雰囲気における耐熱性が悪い。

③ 組成物中のポリオルガノハイドロジェンシロキサンの量が少ないので、硬化直前の配合作業の際に、該シロキサンないしそれを含む混合液の配合誤差で、ゲル状物の柔らかさに著しい差を生ずる。

④ 特開昭54-15957号公報に示される

ポリオルガノシロキサンを形成しうる組成物については各種の技術が知られており、電気・電子機器のポッティング、エンキャプシュレーション、外科手術における埋込材などとして広く用いられている。

このようなポリオルガノシロキサン組成物としては、特開昭48-17847号公報には、ケイ素原子に結合せる水素原子の量を、ケイ素原子に結合せるビニル基1個あたり1個以下で、かつポリオルガノハイドロジェンシロキサン1分子中に平均1.4 ~ 1.8 個に相当する量存在せしめる組成物が、また特開昭54-15957号公報及び特開昭54-48720号公報に、該水素原子の量を該ビニル基1個当たり0.3 ~ 0.8 付近という、比較的少量存在せしめる組成物が開示され、また、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンとして、特開昭54-15957号公報ではメチルビニルフェニルシロキシ基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサン、特開昭54-48720号公報ではケイ素原子に結合

ようなメチルビニルフェニルシロキシ末端基は合成が困難である。

これらの問題を解決するために、特開昭56-143241号公報では基本的に該水素原子の量を該ビニル基1個あたり0.5 ~ 5 個となる量存在せしめる組成物が開示され、これによって上記①~④の問題はほぼ解決されている。しかしながら、この組成物では高温におけるゲルの物性変化を生じる場合がしばしばあり、またゲルを他の付加反応型シリコンゴムと接触させた場合にゲルが硬くなるなどの物性変化をしばしば発生するという問題があった。

(発明の目的)

本発明は、これらの欠点をなくし、基材への粘着性に優れ、高温で安定なゲル状物に硬化しうるポリオルガノシロキサン組成物を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明者らはこれらの問題点を解消するゲル状組成物について検討した結果、ケイ素に結合

するビニル基の量を低く制約するとともに該ビニル基量とケイ素原子に結合せる水素原子の量の比を制約することによって硬化後のゲル中に残存するビニル基を極めて少なくして本発明の目的が達せられることを見出し、ここに発明をなすに至った。

即ち、本発明は、

- (A) ケイ素原子に結合せるビニル基が1分子中に平均0.1～0.8個存在し、ケイ素原子に結合せる残余の有機基が脂肪族不飽和を含め置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、25℃における粘度が50～100,000 cPであるポリオルガノシロキサン
- (B) ケイ素原子に結合せる水素原子が1分子中に平均2を越える数存在するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、ケイ素原子に結合せる水素原子の数が(A)のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して0.7～2.0個となる量及び
- (C) 触媒量の白金系、パラジウム系およびロジ

うなアラルキル基、及びクロロメチル基、シアノエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基が例示されるが、合成の容易なこと、未硬化の状態での取り扱いやすいこと、ゲル状物の耐熱性や物理的性質から、メチル基であることが好ましい。また、耐寒性を要求されるときは全有機基中の8モル%まで、特に高い耐熱性、耐放射線性、又は高い屈折率を要求されるときは全有機基中の50モル%までのフェニル基を導入することが推奨される。粘度は25℃において50～100,000cP、好ましくは300～5,000cPの範囲から選ばれる。ポッティングに用いられるときは、500～1,500cPの範囲が最も好ましい。50cPよりも低いと流れやすく、また反応後の物理的性質が悪い。また100,000cPを越えると作業性が悪くなる。

(A)のポリオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、直鎖状でも分岐状でもよく、また両者の混合物でもよいが、合成の容易さと、ゲル状物に適度の柔らかさを与えることから、実質的

ウム系より選ばれた触媒

から成ることを特徴とするシリコーンゲル組成物に関する。

本発明で用いられる(A)成分のポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に結合せるビニル基を1分子中に平均0.1～0.8個有するものである。ビニル基の量が0.1個より少ないと、架橋に与らないポリオルガノシロキサンが増加して、硬化して得られたゲル状物の物理的性質及び基材への粘着性が著しく低下する。またビニル基の量が0.8個より多いと、他の付加反応型シリコーンゴムなどに接した場合のゲルの物性変化が大きくなるという問題がある。

(A)のポリオルガノシロキサンのケイ素原子に結合せる有機基のうち、前述のビニル基以外のものとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミノ基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、 β -フェニルエチル基、 β -フェニルプロピル基のよ

うに直鎖状であることが好ましい。少量の環状ポリオルガノシロキサンが共存しても差し支えないが、ケイ素原子に結合せるビニル基を有していたとしても反応性が低く、粘着性を持ったゲル状物の形成には寄与しない。ポリオルガノシロキサン中のビニル基は、分子の途中のケイ素原子、末端のケイ素原子のいずれに結合していてもよいが、反応速度や反応によるゲル状物形成効果から、末端のケイ素原子に結合することが好ましい。

このようなポリオルガノシロキサン(A)は、例えば両末端にケイ素原子に結合せるビニル基を有するビニル基含有ポリオルガノシロキサンと、ビニル基を含め直鎖状ないし分岐状のポリオルガノシロキサンを、必要があればビニル基を含めポリジオルガノシロキサンと共に前述の粘度範囲を実現する平均分子量と該ビニル基の量を満足するように配合し、硫酸、塩酸、活性白土などの酸触媒、又は水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのアルカ

リ触媒の存在下に、常法によりシロキサン、の切断、平衡化を行うことによって合成される。この場合、原料の一部として環状ポリシロキサン、特にビニル基を含め環状ポリシロキサンを併用してもよい。平衡化の後、常法により触媒を除去し、減圧で加熱することにより、副生した、ないし未反応の低分子ポリオルガノシロキサンを除去して精製される。

本発明で用いられる(B)成分のポリオルガノヒドロジェンシロキサンは、(A)のポリオルガノシロキサンのビニル基と反応してゲル状物を形成するもので、(A)のうちのケイ素原子に結合せる2個又はそれ以上のビニル基を含有するポリオルガノシロキサンと反応して、網状構造を形成するために、1分子中に、ケイ素原子に結合せる水素原子が平均2個を超える数存在しなければならない。このような水素原子は、分子末端、分子の途中のいずれのケイ素原子に結合しても差し支えない。(B)のケイ素原子に結合せる有機基は(A)のケイ素原子に結合せる

有機基のうちビニル基以外のものとして挙げられたものと同様のものが例示されるが、合成の容易なことと、得られるゲル状物の耐熱性から、メチル基が好ましい。シロキサン骨格は直鎖状でも分岐状でも差し支えないが、合成の容易なことと、得られるゲル状物に良好な物理的性質を与えることから、直鎖状が好ましい。(B)成分の粘度は特に制限されるものではないが、作業性及び合成の容易さから10~10,000cPの範囲が好ましい。

(B)成分の配合量は、(A)成分中のケイ素原子に結合せるビニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子に結合せる水素原子が0.7~2.0個、好ましくは0.8~1.5個となるような量である。ケイ素原子に結合せる水素原子の量が0.7個未満だと、架橋にあずからないビニル基がゲルの内部に残るため、高温においては、ビニル基がラジカル反応をおこして反応し、重合反応をおこしてゲルを硬くしたり、場合によっては、ラジカルにより主鎖が接断されてゲルが柔らか

くなったり、他材料たとえば付加反応型シリコーンゴムと接触するとシリコーンゴムに含まれるヒドロジェンシロキサンと反応してゲルの物性変化をおこしうる。また、該水素原子の量が2個を超えると、ゲル状物が経時的に硬くなる。

本発明で用いられる(C)成分の触媒は、(A)成分のビニル基と(B)成分のヒドロシル基との間の付加反応を促進するためのもので、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金とオレフィンとの錯体、白金とケトン類との錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体などで例示される白金系触媒、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、パラジウム黒とトリフェニルホスフィンとの混合物などで例示されるパラジウム系触媒、あるいはロジウム系触媒が使用できるが、触媒効果と取り扱いの容易さから、白金系触媒が好ましい。(C)成分の配合量はとくに制限はされないが、(A)と(B)の合計量に対し、触媒金属元素の量として0.01~100ppm

の範囲になる量が好ましい。少なすぎると付加反応が十分に進行しないためにゲル状物が柔らかくなりすぎ、また多すぎると耐熱性などへの悪影響があり、本発明の特長を発揮できなくなる。

本発明の組成物は、アセチレン系化合物のような反応抑制剤の共存や室温で低活性の白金系触媒を使用することにより単一容器内に保存してもよく、また、例えば(A)と(B)を同一容器で(C)を別容器、または(A)の一部と(B)、(A)の大部分と(C)という組合せで別々の容器に保存して、硬化直前に均一に混合し、減圧脱泡して用いてもよい。また、本発明の組成物に、必要に応じて無機充填剤を添加して、用途に応じて作業性、硬化後の硬さ、機械的強さなどを調節することができる。このような無機質充填剤としては、煙霧質シリカ、シリカエアロゲル、沈澱シリカなどが例示される。また、トルエン、ヘキサンのような溶剤、ポリジメチルシロキサンのような粘度調節剤、アルケニル基含有ポリシロキサンのような付加的ベースポリマー、ア

セチレンアルコール及びそのポリシロキサンとの反応生成物のような硬化抑制剤などを、本発明の効果を失わない程度で併用しても差し支えない。

〔発明の効果〕

本発明により、常温又は僅かの加熱により基材に対する優れた粘着性を有し、かつ高温での物性の変化が少ない、さらに他材料とくに付加反応型シリコンゴムと接触しても硬さなどの物性変化の少ない安定なゲル状物を形成するポリオルガノシロキサン組成物が得られた。

本発明の組成物は、電気・電子部品、特に光学的に透明性が要求されるオプティカルカップリングパッド用や意匠上の価値が重要視される部品のポッティング、エンキャプシレーション、人体模型の製作などに用いられる。

〔実施例〕

以下本発明の実施例を示す。なお実施例中、部とあるのは全て重量部を表わし、また粘度とあるのは25℃における粘度を表わす。なお、記

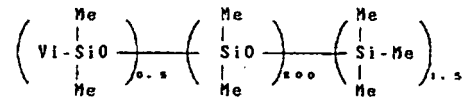
号Me、Vi及びPhはそれぞれメチル基、ビニル基及びフェニル基を表わす。

実施例 1

下に記すような材料を第1表の配合比により均一に混合して組成物1～5を調製した。但し、組成物1、2は本発明品であり、組成物3～5は比較品である。

<(a) 成分として>

ポリシロキサン-I：平均式



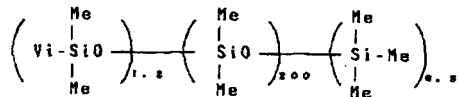
で表わされるビニル基を含有するポリジメチルシロキサン。粘度：700cP

ポリシロキサン-II：平均式



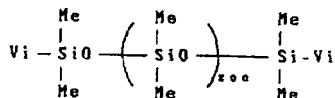
で表わされるビニル基とフェニル基を含有するポリオルガノシロキサン。粘度：2,200cP

ポリシロキサン-III：平均式



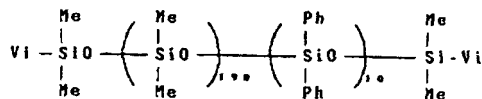
で表わされるビニル基を含有するポリジメチルシロキサン。粘度：650cP

ポリシロキサン-IV：平均式



で表わされるビニル基を含有するポリジメチルシロキサン。粘度：650cP

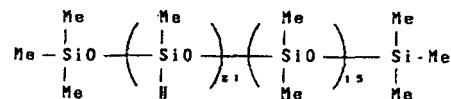
ポリシロキサン-V：平均式



で表わされるビニル基とフェニル基を含有するポリオルガノシロキサン。粘度：2,000cP

<(B) 成分として>

ポリハイドロジェンシロキサン-I：平均式



で表わされるポリメチルハイドロジェンシロキサン。粘度：50cP

<(C) 成分として>

白金-I：塩化白金酸とテトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンを加熱して得られたもの。

白金含有量：白金として2.0重量%

第 1 表

組 成 物 № 配 合		本 発 明 品		比 較 品		
		1	2	3	4	5
(A) 成分	ポリシロキサン-I	100	—	—	—	—
	ポリシロキサン-II	—	100	—	—	—
	ポリシロキサン-III	—	—	100	—	—
	ポリシロキサン-IV	—	—	—	100	—
	ポリシロキサン-V	—	—	—	—	100
(B) 成分	ポリハイドロジェンシロキサン-I	0.44	0.40	0.48	0.50	0.45
(C) 成分	白金 - I	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Si-H/Si-Vi (個数)		1.1	1.1	0.5	0.3	0.3

(注) Si-H/Si-Viはポリシロキサン-I～Vのケイ素原子に結合するビニル基
1個に対するポリハイドロジェンシロキサン-Iのケイ素原子に結合する
水素原子の個数

硬 化

これらの組成物をそれぞれ150℃で2時間加熱したところ、いずれも硬化して、いずれも透明な対応するゲル状物1～5を得た。ASTM D-1403に準拠してゲル状物の針入度を測定したところ、第2表の初期値に示すような値を得た。

耐熱試験

硬化して得られたゲル状物1～5を、200℃の空気循環式オープン中に入れて、針入度の経時変化の測定を行った。

接融安定性

付加反応型液状シリコンゴム組成物として、両末端がジメチルビニルシロキシ単位で閉塞され、残りがジメチルシロキサン単位より成る25℃における粘度が2,000cPのポリジメチルシロキサン100部、両末端がトリメチルシロキシ基で閉塞され、残りが55モル%のメチルハイドロジェンシロキサン単位と45モル%のジメチルシロキサン単位から成る25℃における粘度が40cPのポリメチルハイドロジェンシロキサン2.5部、

実施例1と同様の白金系触媒0.2部およびアエロジル200(煙霧質シリカ、日本アエロジル工業株式会社製商品名)5部を均一に混合したものを用いた。

この混合物を、硬化して得られたゲル状物の上に流し込み、150℃で1時間加熱後室温に戻し、硬化したシリコンゴムに接したゲル状物の界面状態を観察した。

以上の結果を第2表に示す。

第 2 表

ゲル状物の 特 性			本 発 明 品		比 較 品		
			1	2	3	4	5
針入度	初 期 値		110	100	105	110	105
	200℃加熱後	200h	108	108	80	20	105
		500h	105	108	18	20	20
ゲル状物の界面状態			柔らかいゲル状を保つ	柔らかいゲル状を保つ	ゴムとゲル状の中間	ゴム状に硬化	ゴム状に硬化

上記の比較例のように硬化にあずからないビニル基の割合が多くなると、耐熱性が悪くなる。また、付加反応型液状シリコンゴムに接した面はゴム状とゲルの中間からゴム状へと硬くなっている。

実施例 2

下記の材料を第3表の配合比により均一に混合して組成物11～20を得た。ただし、15は(B)成分の少ない比較例、また16～20はビニル基の多い(A)成分を用いた比較例である。

<(A)成分として>

ポリシロキサン-VI：平均式



で表わされるビニル基を含有するポリジメチルシロキサン、粘度：740cP

ポリシロキサン-III（実施例1）

ポリシロキサン-IV（ ）

<(B)成分として>

実施例1のポリハイドロジェンシロキサン-I
<(C)成分として>

白金-II：塩化白金酸とテトラメチルジビニルシロキサンを加熱して得られたもの。

白金含有量：白金として0.5重量%

これらの組成物について、実施例1と同様の方法で針入度の測定および耐熱試験を行った。その結果を第3表に示す。

第 3 表

ゲル状物 No		本 発 明 品				比 較 品					
配合および特性		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(A) 成分	ポリシロキサン-VI	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—
	ポリシロキサン-III	—	—	—	—	—	100	100	100	—	—
	ポリシロキサン-IV	—	—	—	—	—	—	—	—	100	100
(B) 成分	ポリハイドロジェンシロキサン-I	1.12	0.84	0.56	0.39	0.28	1.45	0.67	0.48	1.66	0.83
(C) 成分	白金-II	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Si-H/Si-VI		2.0	1.5	1.0	0.7	0.5	1.5	0.7	0.5	1.0	0.5
針入度	(初 期)	60	75	100	160	オイル状測定不可	35	60	105	19	80
	200℃加熱後	200h	60	73	98	155	—	33	40	80	45
		500h	58	71	95	150	—	31	35	20	31

(B)成分の少ない比較品15は硬化が不十分であった。また、(A)成分としてIIIおよびIVを用いた比較品16～20においては、Si-H/Si-VI ≥ 1.0ではゲルが硬すぎ、またSi-H/Si-VI < 1.0では耐熱試験で硬くなる。

出願人代理人 古 谷 聖